

## DERIVATIVES OF (2-CYCLOHEXYLETHYL) BENZENE

Patent number: JP10139694  
 Publication date: 1998-05-26  
 Inventor: TAKEHARA SADAQ; TAKATSU HARUYOSHI; OGAWA SHINJI  
 Applicant: DAINIPPON INK & CHEM INC  
 Classification:  
 - International: C07C13/28; C07C22/08; C07C25/18; C07C43/21; C07C43/215; C07C43/225; C07C255/49; C07C261/02; C09K19/18; G02F1/13  
 - european:  
 Application number: JP19960296417 19961108  
 Priority number(s):

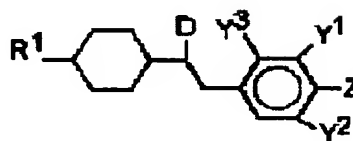
Also published as:

 JP10139694 (

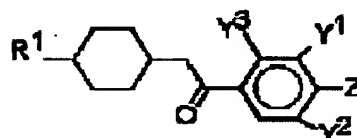
## Abstract of JP10139694

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new liquid crystal compound useful as electro-optical liquid crystal display material constituting a liquid crystal composition having low viscosity and a wide liquid crystal temperature range not easily deposits, makes phase separation, etc., at low temperature.

**SOLUTION:** The compound is expressed by formula I and formula II (R<1> is an 1-12C alkyl; Y<1>, Y<2>, Y<3> are each H, F; Z is F, Cl, Br, H, cyano, -R<2>, -OR<2>, -OCN, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCF<sub>2</sub>H, -OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>; R<2> is an 1-12C alkyl, a 2-12C alkenyl; D is deuterium; the cyclohexane ring has trans conformation), for example, 2,2-d<sub>2</sub>-2-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(3,4-difluorophenyl)ethanone, etc. The compound of formula I is obtained by carrying out a reaction of the compound of formula III dissolved in an aprotic solvent and deuterium oxide in the presence of a base such as an alcoholate, etc., then reducing the obtained phenylketone compound with lithium aluminum hydride, etc., dehydrating in the presence of an acid catalyst, followed hydrogenation by a catalytic reduction.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139694

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C07C 13/28

C07C 13/28

22/08

22/08

25/18

25/18

43/21

43/21

43/215

43/215

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-296417

(22) 出願日

平成8年(1996)11月8日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 竹原 貞夫

千葉県佐倉市春路2-23-16

(72) 発明者 高津 晴義

東京都東大和市仲原3-6-27

(72) 発明者 小川 真治

埼玉県大宮市堀崎町1122-2-304

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

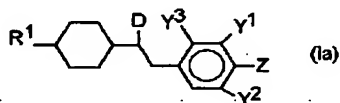
(54) 【発明の名称】 (2-シクロヘキシルエチル) ベンゼン誘導体

(57) 【要約】

【課題】 他の特性に悪影響を与えずに、融点を低下、低温で結晶し難く、相溶性良好な、重水素原子により置換された液晶性化合物及びこれらの混合物、更にこれを用いた低粘性で液晶温度範囲が広い液晶組成物を提供する。

【解決手段】

【化1】



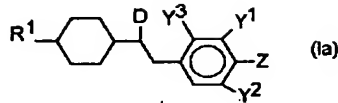
(R: C数1~12のアルキル、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>: H原子、F原子、Z: F、Cl、Br、H、CN、-R<sup>2</sup>、-OR<sup>2</sup>、-OCN、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H、-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>: C数1~12のアルキル、2~12のアルケニル、D: 重水素) で表される化合物、混合物、これらを用いた液晶組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I a)

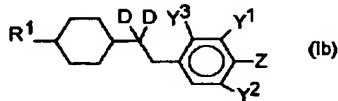
【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数 1～12 のアルキル基を表し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、水素原子、シアノ基、-R<sup>2</sup>、-OR<sup>2</sup>、-OCN、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H又は-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>2</sup>は炭素原子数 1～12 のアルキル基又は炭素原子数 2～12 のアルケニル基を表し、Dは重水素原子を表し、シクロヘキサン環はトランス配置である。) で表される化合物。

【請求項 2】 一般式 (I b)

【化 2】

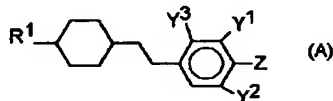


(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数 1～12 のアルキル基を表し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、水素原子、シアノ基、-R<sup>2</sup>、-OR<sup>2</sup>、-OCN、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H又は-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>2</sup>は炭素原子数 1～12 のアルキル基又は炭素原子数 2～12 のアルケニル基を表し、Dは重水素原子を表し、シクロヘキサン環はトランス配置である。) で表される化合物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の一般式 (I a) で表される化合物及び請求項 2 記載の一般式 (I b) で表される化合物からなる混合物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の一般式 (I a) で表される化合物及び一般式 (A)

【化 3】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数 1～12 のアルキル基を表し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、水素原子、シアノ基、-R<sup>2</sup>、-OR<sup>2</sup>、-OCN、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H又は-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>2</sup>は炭素原子数 1～12 のアルキル基又は炭素原子数 2～12 のアルケニル基を表し、シクロヘキサン環はトランス配置である。) で表される化合物からなる混合物。

2

【請求項 5】 請求項 1 記載の一般式 (I a) で表される化合物、請求項 2 記載の一般式 (I b) で表される化合物及び請求項 4 記載の一般式 (A) で表される化合物からなる混合物。

【請求項 6】 請求項 1 記載の一般式 (I a) で表される化合物又は請求項 2 記載の一般式 (I b) で表される化合物を含有する液晶組成物。

【請求項 7】 請求項 3、4 又は 5 記載の混合物を含有する液晶組成物。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 記載の液晶組成物を構成要素とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気光学的液晶表示材料として有用な新規液晶性化合物である、重水素置換された (2-シクロヘキシルエチル) ベンゼン誘導体とその混合物及びそれを含有する液晶組成物に関する。

【0002】

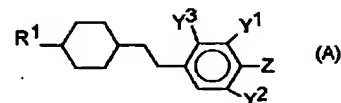
【従来の技術】液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワープロ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ等に用いられるようになってきている。液晶表示方式としては、その代表的なものに TN (捩れネマチック) 型、STN (超捩れネマチック) 型、DS (動的光散乱) 型、GH (ゲスト・ホスト) 型あるいは FLC (強誘電性液晶) 等があり、また駆動方式としても従来のスタティック駆動からマルチプレックス駆動が一般的になり、さらに単純マトリックス方式、最近ではアクティブマトリックス方式が実用化されている。これらの表示方式、駆動方式に応じて、液晶材料としても種々の特性が要求されているが、

(1) 温度範囲が広いこと、及び (2) 粘性が小さいことはすべての方式に共通して重要な要求特性である。このうち (1) には (1-イ) ネマチック相上限温度 (T<sub>Ni</sub>) が高いこと、及び (1-ロ) 融点が低く、結晶化あるいは析出等の相分離を生じ難いことが含まれる。

【0003】現在までのところ、こうした要求特性を単独で満たす液晶化合物は知られておらず、多種の液晶化合物の混合物として用いられているのが実情である。これまで開発されてきた液晶化合物は多岐に及ぶが、上記 (1-ロ) 及び (2) の条件を比較的満足できる化合物として、(2-シクロヘキシルエチル) ベンゼン (CEP) 骨格を有する液晶性化合物 (A)

【0004】

【化 4】



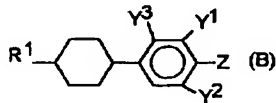
【0005】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは一般式 (I) における同じ意味を表す。) を挙げることが

できる(特開昭57-144249号公報、特開昭60-125489号公報等に記載)。

【0006】この(2-シクロヘキシルエチル)ベンゼン骨格を有する化合物は、粘性が他の2環式液晶化合物と同様に比較的小さく、さらに対応するフェニルシクロヘキサン(PCH)誘導体(B)

【0007】

【化5】



【0008】(式中、 $R^1$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 及びZは一般式(I)における同じ意味を表す。)と比較して、その融点が低く、その蒸気圧が低いという優れた特徴を有する。しかしながら、それを用いた液晶組成物の低温特性、特に低温における相分離に関しては、まだ充分満足できるものとは言えなかった。

【0009】液晶材料の融点を降下させるには多数の化合物を混合し、液晶組成物の構成成分数を多くすることが効果的であり、例えばCEP骨格の特性を有しながら、その成分数を増加するためには末端アルキル基の炭素数を変化させた同族体を用いる方法が使われている。しかしながら、これによって低温で結晶が析出しにくくすることは極めて困難であるのが現状である。

【0010】従って、同じCEP骨格を有しながら、他の特性に悪影響を与えることなく、その融点が低下するか、あるいは低温でも結晶化し難く他の液晶化合物の相溶性が改善された液晶性化合物が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、以上の目的に応じるため、エタン結合中の一部の酸素原子が重酸素原子(D)により置換されたCEP骨格を有する(2-シクロヘキシルエチル)ベンゼン誘導体及びこれらの混合物を提供し、さらにこれを用いて低粘性で液晶温度範囲が広い、特に低温で析出、相分離等が生じにくい液晶組成物を提供することにある。

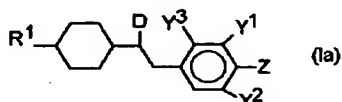
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、

1. 一般式(Ia)。

【0013】

【化6】



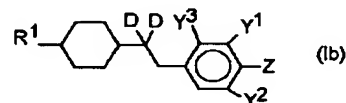
【0014】(式中、 $R^1$ は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ はそれぞれ独立的に酸素原子又はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原

子、臭素原子、水素原子、シアノ基、 $-R^2$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCN$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 又は $-OCH_2CF_3$ を表し、 $R^2$ は炭素原子数1~12のアルキル基又は炭素原子数2~12のアルケニル基を表し、Dは重水素原子を表し、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表される化合物。

2. 一般式(Ib)

【0015】

【化7】



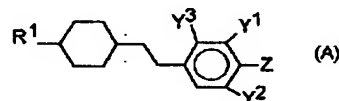
【0016】(式中、 $R^1$ は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ はそれぞれ独立的に酸素原子又はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、水素原子、シアノ基、 $-R^2$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCN$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 又は $-OCH_2CF_3$ を表し、 $R^2$ は炭素原子数1~12のアルキル基又は炭素原子数2~12のアルケニル基を表し、Dは重水素原子を表し、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表される化合物。

3. 上記1記載の一般式(Ia)で表される化合物及び上記2記載の一般式(Ib)で表される化合物からなる混合物。

4. 上記1記載の一般式(Ia)で表される化合物及び一般式(A)

【0017】

【化8】



【0018】(式中、 $R^1$ は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 及び $Y^3$ はそれぞれ独立的に酸素原子又はフッ素原子を表し、Zはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、水素原子、シアノ基、 $-R^2$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCN$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 又は $-OCH_2CF_3$ を表し、 $R^2$ は炭素原子数1~12のアルキル基又は炭素原子数2~12のアルケニル基を表し、シクロヘキサン環はトランス配置である。)で表される化合物からなる混合物。

5. 上記1記載の一般式(Ia)で表される化合物、上記2記載の一般式(Ib)で表される化合物及び上記4記載の一般式(A)で表される化合物からなる混合物。

6. 上記1記載の一般式(Ia)で表される化合物又は上記2記載の一般式(Ib)で表される化合物を含有する液晶組成物。

7. 上記3、4又は5記載の混合物を含有する液晶組成物。

5

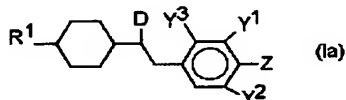
8. 上記6又は7記載の液晶組成物を構成要素とする液晶表示素子。を前記解決手段とした。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の一例について説明する。本発明は、一般式(Ia)

【0020】

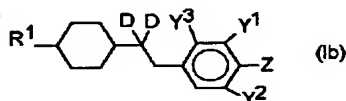
【化9】



【0021】及び一般式(Ib)

【0022】

【化10】



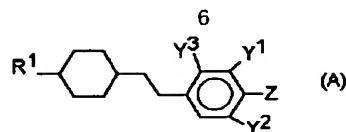
【0023】で表される化合物を提供するものであり、上式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1~12のアルキル基を表すが、炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基が好ましい。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表す。Zはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、水素原子、シアノ基、-R<sup>2</sup>、-OR<sup>2</sup>、-OCN、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H又は-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を表し、R<sup>2</sup>は炭素原子数1~12のアルキル基又は炭素原子数2~12のアルケニル基を表すが、Zとしてはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基及びアルコキシ基、炭素原子数3~7のアルケニル基及びアルケニルオキシ基、-OCF<sub>3</sub>又は-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>が好ましく、フッ素原子、炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基及び-OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>が特に好ましい。またシクロヘキシレン基の1位及び4位の結合基は互いにトランス配置である。

【0024】本発明はまた、一般式(Ia)の化合物と一般式(Ib)の化合物の混合物を提供する。ここでいう混合物とは一般式(Ia)及び一般式(Ib)において、R<sup>1</sup>、Y、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは同一である化合物の混合物を意味する。この混合物において、一般式(Ia)の化合物と一般式(Ib)の化合物は通常20/80~90/10の割合で混合して用いることが好ましいが、40/60~70/30がさらに好ましい。

【0025】あるいは本発明は、一般式(Ia)の化合物と、一般式(Ia)あるいは一般式(Ib)と対応するが重水素置換されていない一般式(A)

【0026】

【化11】



【0027】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表す。)の化合物との混合物を提供する。ここでいう混合物とは一般式(Ia)及び一般式(A)において、R<sup>1</sup>、Y、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは同一である化合物の混合物を意味する。この混合物において、一般式(Ia)の化合物と一般式(A)の化合物は通常30/70~95/5の割合で混合して用いることが好ましいが、50/50~80/20がさらに好ましい。

【0028】さらに本発明は、一般式(Ia)の化合物と一般式(Ib)の化合物及び一般式(A)の化合物との混合物をも提供する。ここでいう混合物とは一般式(Ia)、一般式(Ib)及び一般式(A)において、R<sup>1</sup>、Y、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは同一である化合物の混合物を意味する。この混合物において、一般式(Ia)の化合物の混合割合は20~90%が好ましく、50~80%がさらに好ましい。一般式(Ib)の化合物の混合割合は10~80%が好ましく、20~70%がさらに好ましい。

【0029】液晶化合物において、その水素原子(H)を重水素原子(D)で置換することは知られていなかったわけではなく、既に数例の報告がある。

- 1) H. Gasparoux等, Ann. ReV. Phys. Chem., 27, 175(1976)
- 2) G. W. Gray等, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 41, 75(1977)
- 3) A. J. Leadbetter等, J. Phys. [Paris] coll C3, 40, 125(1979)
- 4) A. Kolbe等, Z. Naturforsch., 23a, 1237(1968)
- 5) J. D. Rowell等, J. Chem. Phys., 43, 3442(1965)
- 6) W. D. Philips等, J. Chem. Phys., 41, 2551(1964)
- 7) A. F. Martins等, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 14, 75(1977)

8) E. T. Samulski等, Phys. Rev. Lett., 29, 340(1972)  
これらの報告において4-アルコキシ安息香酸のカルボキシ基の水素原子(H)を重水素原子(D)に置き換えた例(文献(1))以外はすべて、側鎖中の水素原子を置換するかあるいはベンゼン環中の水素原子を置換した例である。これらの例はすべて単一化合物であって、本発明のように混合物をも含むものではなく、また、重水素置換することにより、非置換の化合物に比べて何等優れた特徴を引き出したものでもなかった。最近、本発明者らはシクロヘキサン環の水素原子(H)を重水素原子(D)に置換した化合物及びこれらの混合物を報告し

(特開平6-312949号公報及び特開平7-62348号公報に記載)、これらの化合物あるいは混合物を用いることにより、対応する重水素置換されていない化合物と比較して結晶化し難く、液晶組成物を調製した場合の低温保存安定性に優れることを示した。しかしなが

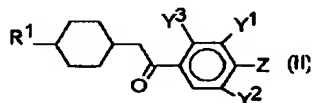
7

ら、本発明の一般式(I a)あるいは一般式(I b)の化合物のように中間連結基であるエタン結合の水素原子(H)が重水素原子(D)に置換された例は知られていなかった。

【0030】本発明の化合物あるいは混合物は以下のようして製造することができる。一般式(I I)

【0031】

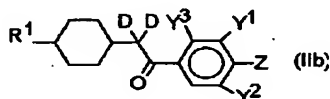
【化12】



【0032】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表す。)で表される化合物をジクロロメタン等の非プロトン性溶媒に溶解し、アルコール等の塩基存在下に重水と反応させることにより、カルボニル基のα位が重水素置換された一般式(I I b)

【0033】

【化13】

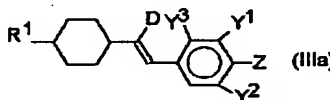


【0034】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表す。)で表されるフェニルケトン化合物を得る。反応は室温～溶媒の還流温度が望ましく、また、反応を促進するために、臭化テトラブチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩を共存させることが特に好ましい。

【0035】この一般式(I I b)のカルボニル基を水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウムあるいは接触還元等で還元して水酸基とした後、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下に、脱水させて一般式(I I I a)

【0036】

【化14】



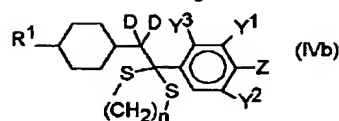
【0037】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表す。)で表される化合物を得る。この一般式(I I I a)を接触還元で水素添加することにより本発明の一般式(I a)の化合物を得ることができる。

【0038】あるいは一般式(I I b)の化合物をジチオール(通常、エタンジチオールあるいは1,3-プロパンジチオールが用いられる。)と反応させて、一般式(I V b)

【0039】

【化15】

8



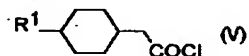
【0040】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表し、nは2又は3の整数を表す。)で表されるチオケタール誘導体とし、これをラネーニッケルで還元脱硫することにより本発明の一般式(I b)の化合物を得ることができる。

10 【0041】一般式(I a)あるいは一般式(I b)において、Zの選択によっては対応する一般式(I I)の化合物からの合成が困難な場合もある。その場合には一般式(I I)において、Zが水素原子あるいは臭素原子である化合物から、同様に一般式(I a)あるいは一般式(I b)において、Zが水素原子あるいは臭素原子である化合物を得て、これから常法に従い製造することができる。

【0042】中間体である一般式(I I)の化合物は、一般式(V)

20 【0043】

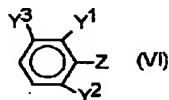
【化16】



【0044】(式中、R<sup>1</sup>は前述の意味を表す。)のビスクロヘキシル酢酸の酸クロリドを塩化アルミニウム等のルイス酸存在下に、一般式(V I)

【0045】

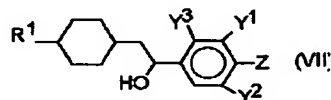
【化17】



【0046】(式中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表す。)のベンゼン誘導体と反応させるか、あるいは一般式(V I I)

【0047】

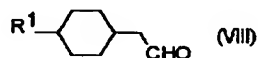
【化18】



【0048】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表す。)のベンジルアルコール誘導体を酸化することにより容易に得ることができる。ここで一般式(V I I)の化合物は、一般式(V I I I)

【0049】

【化19】

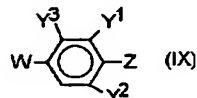


50 【0050】(式中、R<sup>1</sup>は前述の意味を表す。)のシ

クロヘキサンエタナール誘導体に一般式 (IX)

【0051】

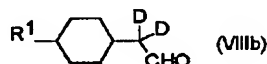
【化20】



【0052】(式中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表し、WはMgCl、MgBr、MgI又はLiを表す。)の有機金属反応剤を反応させて得ることができる。ここで一般式(VIII)の化合物に換えて、同様にしてカルボニル基のα位を重水素置換した一般式(VIIIb)

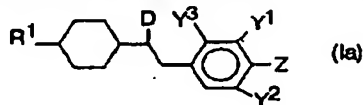
【0053】

【化21】



【0054】(式中、R<sup>1</sup>は前述の意味を表す。)の化合物を用いれば、一般式(II)を経由することなく、直接一般式(IIb)の化合物を得ることもできる。本発明の混合物は、斯くして得られた一般式(Ia)の化合物や一般式(Ib)の化合物及び一般式(II)の化合物から重水素化工程のみを行わない以外は同様にして製造した一般式(A)の化合物を適量混合することにより調製することができるが、あるいは以下のようにしても得ることができる。

【0055】一般式(II)の化合物の重水素化により



第1表 一般式

で表される化合物の相転移温度

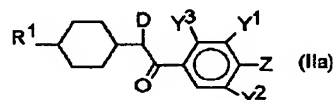
No.	R <sup>1</sup>	Y <sup>1</sup> , Y <sup>2</sup> , Y <sup>3</sup>	Z	相転移温度
Ia-1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	F, H, H	F	油状物
Ia-2	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	F, H, H	F	油状物
Ia-3	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	F, F, H	F	油状物
Ia-4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H, H, H	CN	Cr 33 N45 I
Ia-5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H, H, H	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Cr 50 (N 38) I

【0060】(表中、Crは結晶相を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相をそれぞれ表し、相転移温度は℃を表す。)

一般式(IIb)の化合物を製造する工程において、重水の使用量を制限する等反応条件を選択することによりその重水素化率を制限し、一般式(IIb)の化合物に加えて、一般式(IIa)

【0056】

【化22】



【0057】(式中、R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及びZは前述の意味を表す。)で表されるフェニルケトン化合物及び一般式(II)の化合物との混合物を得ることができる。

この混合物を用いて、前述の一般式(Ia)の製造法と同様にして、一般式(Ia)の化合物と一般式

(A)の化合物との混合物を得ることができ、あるいは前述の一般式(Ib)の製造法と同様にして、一般式

(Ia)と一般式(Ib)と一般式(A)の化合物との混合物を得ることができる。混合物の調製方法として

は、一般式(Ia)や一般式(Ib)の化合物、一般式

(A)の化合物を個々に製造して混合するよりも後者の方法のように混合物である中間体を用いて製造する方法がコスト的にも有利である。

【0058】斯くして得られる一般式(Ia)の化合物の例を第1表に、一般式(Ib)の化合物の例を第2表にその相転移温度とともに掲げる。

【0059】

【表1】

【0061】

【表2】



第2表 一般式

で表される化合物の相転移温度

No.	R <sup>1</sup>	Y <sup>1</sup> , Y <sup>2</sup> , Y <sup>3</sup>	Z	相転移温度
Ib-1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	F, H, H	F	油状物
Ib-2	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	F, H, H	F	油状物
Ib-3	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	F, F, H	F	油状物

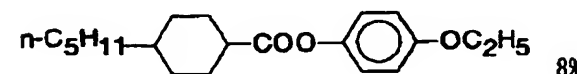
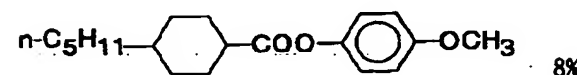
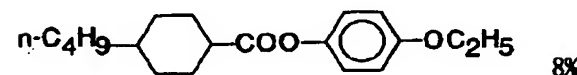
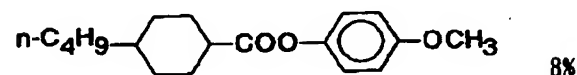
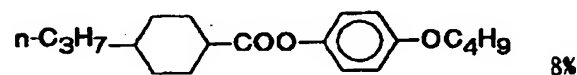
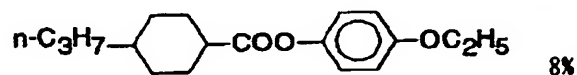
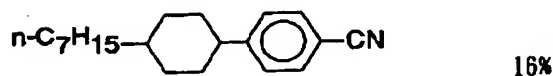
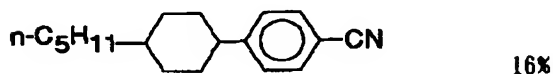
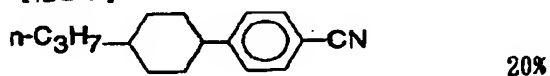
【0062】(表中、相転移温度は℃を表す。)

得られた一般式(Ia)、一般式(Ib)の化合物は、対応する重水素置換されていない化合物と比較すると、低温で結晶が析出しにくいという特徴を有している。

【0063】その例を以下に示す。現在汎用されているホスト液晶(M)

【0064】

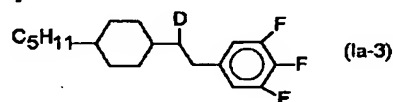
【化23】



【0065】(式中、「%」は『重量%』を表す。)は54.5℃以下でネマチック(N)相を示す。このホスト液晶、(M)85重量%及び第1表に示された(Ia-3)

【0066】

【化24】

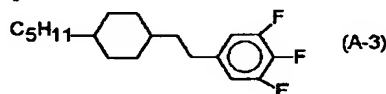


【0067】の化合物15重量%から成る液晶組成物(M-1)を調製したところ、36℃以下でネマチック相を示した。この組成物を-20℃で保存したところ2週間経過しても、結晶の析出や相分離は観察できなかった。

【0068】次に、ホスト液晶(M)の85重量%、(Ia-3)の化合物10重量%及び(Ia-3)の化合物に対応する重水素置換されていない(A-3)

【0069】

【化25】

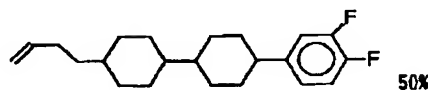
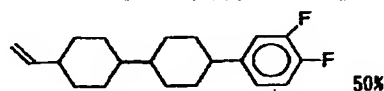


【0070】の化合物5重量%からなる液晶組成物(M-2)を調製し、同様に-20℃で保存したところ、2週間経過しても結晶の析出は観察できなかった。これに対して、比較のためホスト液晶(M)85重量%及び(A-3)の化合物15重量%からなる液晶組成物(M-R)を調製し、同様に-20℃で保存したところ、2週間でわずかながら結晶の析出と相分離が認められた。

【0071】次に、ホスト液晶(N)

40 【0072】

【化26】



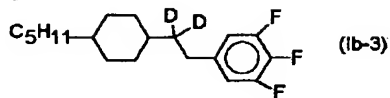
【0073】を調製した。このホスト液晶(N)は116.7℃以下でネマチック相を示し、その融点は11℃である。このホスト液晶(N)70重量%、第1表に示



された (I b-3)

【0074】

【化27】



【0075】の化合物7.5重量%、(I a-3)の化合物15重量%及び重水素置換されていない(A-3)の化合物の7.5重量%からなる液晶組成物(N-1)を調製した。この組成物を0℃で放置したが2週間経過しても結晶化や相分離は認められなかった。

【0076】これに対し、比較のためにホスト液晶

(N)70重量%及び(A-3)30重量%とからなる混合液晶(N-R)を調製し、同様にして0℃で保存したところ、1週間以内に相分離と結晶の一部析出が観察された。

【0077】以上から、本発明に係わる重水素置換された液晶性化合物を含有する混合液晶は低温で結晶が析出し難く、実用的な液晶として極めて有用であることがわかる。

【0078】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0079】尚、化合物の構造は、重水素化されていない既知の化合物と、キャピラリーガスクロマトグラフ及び薄層クロマトグラフを比較し同一の保持時間(あるいはR<sub>f</sub>値)を示すこと、及び核磁気共鳴スペクトル(NMR)、質量スペクトル(MS)、赤外吸収スペクトル(IR)により確認した。またD化率はNMRにより測定したが、その測定に用いたNMRは日本電子(株)製JNM-GSX400(400MHz<sup>1</sup>H)である。また、「%」は『重量%』を表す。

(参考例1) 2-(トランス-4-プロピル)シクロヘキシル-1-(3,4-ジフルオロフェニル)エタノンの合成

(イ) 塩化メトキシメチルトリフェニルホスホニウム54.0gをトルエン150ml及びTHF50ml中に懸濁させ、氷冷した。t-ブトキシカリウム17.7gをゆっくり添加し、1時間攪拌した。トランス-4-プロピルシクロヘキサン-4-カルバルデヒド20.2gをトルエン70mlに溶解し、同温度で30分間で滴下した。さらに30分間攪拌した後室温に戻し、水200mlを加え、有機層を分離した。有機層を濃縮し、ヘキサン500mlを加え、不溶のトリフェニルホスフィンオキシドを濾別後、メタノール/水=2/1の混合溶媒200mlで洗滌した。ヘキサン層を濃縮し、得られた油状の粗生成物をTHF100mlに溶解し、10%塩酸80mlを加え、1時間溶媒の還流下に加熱攪拌し

た。放冷後、酢酸エチル100mlで抽出し、水で洗滌後、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥し、溶媒を溜去して油状のトランス-4-プロピルシクロヘキサン-トランス-4-エタノール14.1gを得た。

(ロ) 乾燥したTHF3ml中に削り状マグネシウム3.8gを加えた。これに1-プロモ-3,4-ジフルオロベンゼン19.2gのTHF80ml溶液を、穏やかな還流が持続する速度で滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌した。放冷後、(イ)で得たトランス-4-プロピルシクロヘキサン-トランス-4-エタノール14gのTHF80ml溶液を内温が40℃を超さないよう注意して1時間で滴下した。室温でさらに1時間攪拌した後、攪拌しながら稀塩酸を水層が弱酸性となるまで加えた。酢酸エチルで抽出し、有機層を水、次いで飽和食塩水で洗滌し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去して得られた粗生成物24.8gをジクロロメタン50mlに溶解し、これをシリカゲル25gを懸濁させたクロクロム酸ピリジニウム26.9gのジクロロメタン125ml溶液に加え、1時間室温で攪拌した。不溶物をセライト濾過して除去し、溶媒を溜去して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=9)を用いて精製して、2-(トランス-4-プロピル)シクロヘキシル-1-(3,4-ジフルオロフェニル)エタノンの白色結晶20.3gを得た。

【0080】また、上記においてトランス-4-プロピルシクロヘキサンカルバルデヒドに換えて、トランス-4-ペンチルシクロヘキサンカルバルデヒドを用いた他は同様にして、2-(トランス-4-ペンチル)シクロヘキシル-1-(3,4-ジフルオロフェニル)エタノンを合成した。

(実施例1) 2-(トランス-4-プロピル)シクロヘキシル-1-(3,4-ジフルオロフェニル)エタノンの重水素化

重水(D化率99.9%)25mlにナトリウムメトキシド2gを溶解した。これに臭化テトラブチルアンモニウム500mg及び参考例1で得た2-(トランス-4-ペンチル)シクロヘキシル-1-(3,4-ジフルオロフェニル)エタノン20gのジクロロメタン30ml溶液を加え、攪拌下に1時間加熱還流させた。放冷後、水層を除去し、有機層は水で水層が中性になるまで洗滌した。無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた後、溶媒を溜去して2,2-d<sub>2</sub>-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-(3,4-ジフルオロフェニル)エタノンの白色結晶20gを得た。

(実施例2) 1-[2-d<sub>2</sub>-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-3,4-ジフルオロベンゼンの合成

(2-a) 2,2-d<sub>2</sub>-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-(3,4-ジフルオロフェ

ニル) エタノールの合成

水素化アルミニウムリチウム0.8gをTHF10mlに懸濁させた。これに実施例1で得た2, 2-d<sub>2</sub>-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-

(3, 4-ジフルオロフェニル) エタノン6.0gのTHF30ml溶液を氷冷下1時間で滴下した。滴下終了後、30分間攪拌し、水を加えて過剰の水素化物を分解した。塩酸を加えて無機物を沈殿させて傾しゃで除去し、上澄み液は水次いで飽和食塩水で洗滌した。無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた後、溶媒を溜去して2, 2-d<sub>2</sub>-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-(3, 4-ジフルオロフェニル) エタノール5.9gを得た。

(2-b) 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼンの合成

(2-a) で得た2, 2-d<sub>2</sub>-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-(3, 4-ジフルオロフェニル) エタノール5.9gをトルエン60mlに溶解し、硫酸水素カリウム100mgを加え、還流下に5時間加熱攪拌した。放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで水で洗滌し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製して、1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼンの結晶3.5gを得た。

(2-c) 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼンの合成

(2-b) で得た1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼン3.5gを酢酸エチル35mlに溶解した。これに0.5gのパラジウム炭素を加え、水素圧4Kg/cm<sup>2</sup>で2時間室温で攪拌した。セライト濾過により触媒を除去し、減圧下に溶媒を溜去して、1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼン3.2gを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製して、室温で油状の精製物2.3gを得た。

【0081】同様に以下の化合物を得た。

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル]-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]-4-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-4-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル]-4-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル]-4-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル]-4-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]-3-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-3-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル]-3-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル]-3-フルオロベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル]-3-フルオロベンゼン

2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチルベンゼン

2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチルベンゼン

2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチルベンゼン

2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチルベンゼン

2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル]-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル]-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル]-4-トリフルオロメトキシベンゼン

18

30

シル) エチル] - 4-トリフルオロメチルベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] - 4-トリフルオロメチルベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル] - 4-トリフルオロメチルベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] - 4-ジフルオロメトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] - 4-ジフルオロメトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] - 4-ジフルオロメトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] - 4-ジフルオロメトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル] - 4-ジフルオロメトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] - 4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] - 4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] - 4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] - 4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル] - 4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] - 3-フルオロ-4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] - 3-フルオロ-4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] - 3-フルオロ-4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] - 3-フルオロ-4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル] - 3-フルオロ-4-メトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] - 2, 3-ジフルオロ-4-エトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] - 2, 3-ジフルオロ-4-エトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] - 2, 3-ジフルオロ-4-エトキシベンゼン  
 1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] - 2, 3-ジフルオロ-4-エトキシベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)エチル]-2,3-ジフルオロ-4-エトキシベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]-4-メチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-メチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]-4-メチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]-4-メチルベンゼン 10

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)エチル]-4-メチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]-4-エチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-エチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]-4-エチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]-4-エチルベンゼン 20

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)エチル]-4-エチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)エチル]-4-プロピルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]-4-プロピルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-プロピルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)エチル]-4-ペンチルベンゼン 30

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]-4-ペンチルベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-ペンチルベンゼン

(実施例3). 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-シアノベンゼンの合成

実施例2で得た2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチルベンゼン8.4gをジクロロメタン100mlに溶解し、これに無水塩化アルミニウム10.4gを加え攪拌した。氷冷下、シュウ酸ジクロリド5.2gを30分間で滴下した。同温度で1時間攪拌した後室温に戻し、氷水中にかけ、ヘキサンで抽出して安息香酸クロリド誘導体を得た。この全量をジクロロメタン100mlに溶解し、30%アンモニア水40mlを加え、1時間攪拌した。ヘキサンを加え、析出した結晶を濾取し、10%塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、冷メタノールで順次洗滌し、減圧下に乾燥して、ベンズアミド体の結晶8.6gを得た。これを塩化 40

チオニル50ml中で、3時間加熱還流させた。減圧下に過剰の塩化チオニルを溜去し、トルエンを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、次いで飽和食塩水で洗滌し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した。溶媒を溜去し、得られた粗生成物をエタノールから再結晶して、1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-シアノベンゼン4.8gを得た。その相転移温度は第1表にまとめて示した。

【0082】同様に以下化合物を得た。

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)エチル]-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]-3-フルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-3-フルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]-3-フルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]-3-フルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)エチル]-3-フルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]-3,5-ジフルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-3,5-ジフルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]-3,5-ジフルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]-3,5-ジフルオロ-4-シアノベンゼン

1-[2-d-2-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)エチル]-3,5-ジフルオロ-4-シアノベンゼン

(実施例4) 1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-アリルオキシベンゼンの合成

実施例2で得た1-[2-d-2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]-4-メトキシベンゼン3.5gを酢酸40mlに溶解し、65%臭化水素酸40mlを加え、6時間加熱還流させた。放冷後、水500ml中に加えて、トルエンで抽出した。有機層は水で

21

洗滌した後、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。減圧下に溶媒を溜去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝5／1）で精製して、4-〔2-d-2-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）エチルフェノールの結晶 2.2 g を得た。

【0083】この全量をTHF 50 ml に溶解し、ナトリウムメトキシ 0.55 g を加え1時間室温で攪拌した。これに臭化アリル 1.2 g のTHF 10 ml 溶液を滴下し、還流下に2時間加熱攪拌させた。放冷後、10%塩酸を加えて中和しトルエンで抽出した。有機層は水で洗滌した後、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。減圧下に溶媒を溜去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製して1-〔2-d-2-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）エチル〕-4-アリルオキシベンゼン 2.0 g を得た。

【0084】同様にして以下の化合物を得た。

1-〔2-d-2-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）エチル〕-4-アリルオキシベンゼン

1-〔2-d-2-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）エチル〕-4-アリルオキシベンゼン

1-〔2-d-2-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）エチル〕-4-アリルオキシベンゼン

1-〔2-d-2-（トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル）エチル〕-4-アリルオキシベンゼン

（実施例5） 1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4-ジフルオロベンゼンの合成

実施例1で得た2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-プロピル）シクロヘキシル-1-（3, 4-ジフルオロフェニル）エタノン 6.0 g をジクロロメタン 25 ml に溶解した。これに1, 3-プロパンジチオール 3.4 g のジクロロメタン 5 ml 溶液を加え、さらに三フッ化ホウ素エーテル錯体 3.4 g を滴下した。室温で1時間攪拌した後、水を加え、1N水酸化ナトリウム水溶液で2回、水、飽和食塩水で順次洗滌し無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。減圧下に溶媒を溜去してチオアセタール体 8.2 g を得た。

【0085】この全量をエタノール 100 ml に溶解し、ラネーニッケル 40 g を加え、50℃で5時間攪拌した。不溶物を濾過で除き、濾液は10%塩酸、水、次いで飽和食塩水で順次洗滌し無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。減圧下に溶媒を溜去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製し、油状の1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4-ジフルオロベンゼン 3.6 g を得た。

【0086】同様にして以下の化合物を得た。

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-エチルシ

22

ロヘキシル）エチル〕-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4-ジフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル）エチル〕-3, 4, 5-トリフルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）エチル〕-4-フルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）エチル〕-4-フルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）エチル〕-4-フルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）エチル〕-4-フルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル）エチル〕-4-フルオロベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）エチル〕-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）エチル〕-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）エチル〕-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）エチル〕-4-トリフルオロメトキシベンゼン

1-〔2, 2-d<sub>2</sub>-2-（トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル）エチル〕-4-トリフルオロメトキシベンゼン

（実施例6）液晶組成物の調製（1）

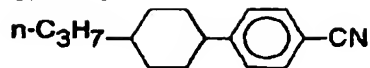
以下の組成からなる母体液晶（M）

【0087】

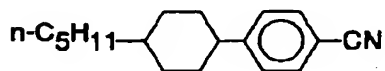
50

23

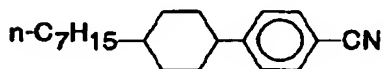
【化 28】



20%



16%



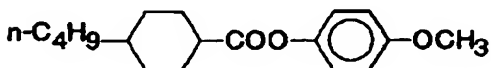
16%



8%



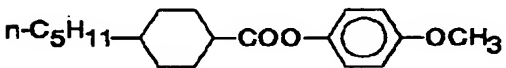
8%



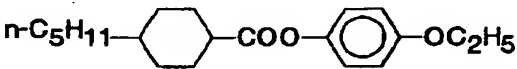
8%



8%



8%

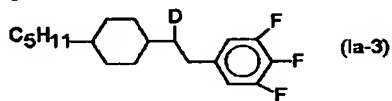


8%

【0088】(シクロヘキサン環はトランス配置を表す。)は54.5℃以下でネマチック(N)相を示す。このホスト液晶(M)の85%と実施例2で得た第1表(Ia-3)の化合物

【0089】

【化 29】



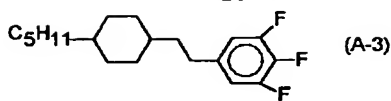
【0090】15%とからなる混合液晶(M-1)を調製した。この液晶組成物のN相の上限温度は36℃であった。この組成物を-20℃で保存したところ、2週間経過しても、結晶の析出や相分離は観察できなかった。

【0091】次に、ホスト液晶(M)85%、(Ia-3)の化合物10%及び(Ia-3)の化合物と同じ骨格構造を有するが、重水素置換されていない(A-3)

【0092】

【化 30】

24



【0093】の化合物5%とからなる液晶組成物(M-2)を調製し、同様に-20℃で保存したところ2週間経過しても、やはり結晶の析出や相分離は観察できなかった。

(比較例1)ホスト液晶(M)の85%と(A-3)の化合物15%からなる混合液晶(M-R)を調製した。この液晶組成物のN相の上限温度は36℃であった。次にこの組成物を-20℃で保存したところ、2週間でもわずかではあるが結晶の析出と相分離が認められた。

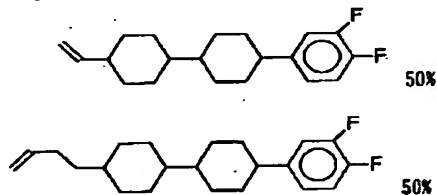
【0094】従って、本発明の重水素置換された液晶化合物からなる混合物を、従来より使用されているホスト液晶に添加して得られる混合液晶は、低温でも結晶が析出しにくいことがわかる。

(実施例7)液晶組成物の調製(2)

特にアクティブマトリックス用として好適なホスト液晶(N)

【0095】

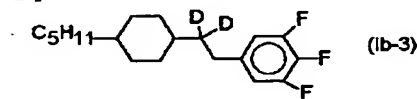
【化 31】



【0096】を調製した。このホスト液晶(N)は116.7℃以下でネマチック相を示し、その融点は11℃である。このホスト液晶(N)70%と実施例5で得た第1表(Ib-3)

【0097】

【化 32】



【0098】の化合物7.5%、前述の(Ia-3)の化合物15%及び重水素置換されていない(A-3)の化合物7.5%から成る液晶組成物(N-1)を調製した。この組成物を0℃で放置したが2週間経過しても結晶化しなかった。

(比較例2)ホスト液晶(N)の70%と(A-3)の化合物30%とからなる混合液晶(N-R)を調製し、同様にして0℃で保存したところ、1週間以内に相分離と結晶の一部析出とが観察された。

【0099】以上から、本発明に係わる重水素置換された液晶性化合物を含有する混合液晶は低温で結晶が析出し難く、実用的な液晶として極めて有用であることがわ

かる。

【0100】

【発明の効果】本発明により提供される、重水素置換されたシクロヘキシルエチルベンゼン（CEP）骨格を有する（2-シクロヘキシルエチル）ベンゼン誘導体は、実施例にも示したように市販の入手容易な化合物から工

業的にも容易に製造することができる。得られた（2-シクロヘキシルエチル）ベンゼン誘導体及びその混合物を含有する液晶組成物は、対応する重水素置換されていない液晶化合物のみを含有する液晶組成物と比較して、低温でも結晶が析出し難いという特徴を有するため、実用的液晶として極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 07 C 43/225

C 07 C 43/225

C

255/49

255/49

261/02

261/02

C 09 K 19/18

C 09 K 19/18

G 02 F 1/13

5 0 0

G 02 F 1/13

5 0 0

// C 07 B 59/00

C 07 B 59/00

C 07 M 5:00